

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juli 2005 (14.07.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/064046 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C30B 9/00**, 9/12,
29/46, 29/60, H01L 31/032

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013568

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. November 2004 (30.11.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
03029576.0 22. Dezember 2003 (22.12.2003) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **SCHEUTEN GLASGROEP** [NL/NL]; Groethofs-
straat 21, NL-5916 PA AA Venlo (NL).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GEYER, Volker**
[DE/DE]; Lamertsweg 17, 41372 Niederkrüchten (DE).
ALTOSAAR, Mare [EE/EE]; Tammsaare tee 121-1,
EE12917 Tallinn (EE). **MELLIKOV, Enn** [EE/EE]; Silla
2-5, EE75501 Saku (EE). **RAUDOJA, Jaan** [EE/EE];
Süsta 6-4, EE12917 Tallinn (EE).

(74) Anwalt: **JOSTARNDT PATENTANWALTS AG**; Brüs-
seler Ring 51, 52074 Aachen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu
beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die
folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU,
AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD,
GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN,
MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO Patent (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A MONOCRYSTALLINE CU(IN,GA)SE<SB>2</SB> POWDER, AND MONO-
GRAIN MEMBRANE SOLAR CELL CONTAINING SAID POWDER

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CU(IN,GA)SE₂ EINKRISTALLINEM PULVER UND MONO-
KORNMEMBRAN-SOLARZELLE ENTHALTEND DIESES PULVER

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a powder consisting of a Cu(In,Ga)Se₂ compound, said method
comprising the following steps: Cu and In and/or Cu and Ga are alloyed to form a CuIn and/or CuGa alloy with a substoichiometric
part of Cu; a powder consisting of said CuIn and/or CuGa alloy is produced; Se and either KI or NaI are added to the powder; the
mixture is heated until a melted mass is formed, in which the Cu(In,Ga)Se₂ compound recrystallises, and the powder grains to be
produced simultaneously grow; and the melted mass is cooled in order to interrupt the growth of the grains. The invention also relates
to a monograin membrane solar cell containing a back contact, a monograin membrane, at least one semiconductor layer, and a front
contact, said solar cell being characterised in that the monograin membrane contains a powder produced by the inventive method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines aus einer Cu(In,Ga)Se₂-Verbindung bestehen-
den Pulvers mit den folgenden Schritten: - Legieren von Cu und In und/oder von Cu und Ga zu einer CuIn- und/oder CuGa-Le-
gierung mit einem unterstöchiometrischen Anteil an Cu, - herstellen eines aus der CuIn- und/oder CuGa-Legierung bestehenden
Pulvers, - zugeben von Se sowie entweder KI oder NaI zu dem Pulver, - aufheizen des Gemischs, bis eine Schmelze entsteht, in der
Cu(In,Ga)Se₂-Verbindung rekristallisiert und es gleichzeitig zum Wachstum der herzustellenden Pulverkörner kommt, - abkühlen
der Schmelze, um das Wachstum der Körner zu unterbrechen. Die Erfindung betrifft ferner eine Monokornmembran Solarzelle, be-
inhaltend einen Rückkontakt, eine Monokornmembran, mindestens eine Halbleiterschicht und einen Frontkontakt, die sich dadurch
auszeichnet, dass die Monokornmembran ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Pulver enthält.

WO 2005/064046 A1



*DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI Patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)*

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.*

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ EINKRISTALLINEM PULVER UND
MONOKORNMEMBRAN-SOLARZELLE ENTHALTEND DIESES PULVER

5

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
einkristallinem Pulver, das aus einer $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Verbindung besteht.

10

Die Erfindung betrifft zudem eine Verwendung des mit dem Verfahren
hergestellten Pulvers.

Derartige Pulver eignen sich dabei besonders zur Herstellung von
Monokornmembranen, die in Solarzellen eingesetzt werden.

15

Aus der internationalen Patentanmeldung WO 99/67449 ist ein
gattungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von einkristallinem, aus
einem Halbleitermaterial bestehenden Pulver bekannt, mit dem
Pulverkörner aus CuInSe_2 hergestellt werden können. Bei diesem

20

Verfahren werden die Komponenten des Halbleitermaterials in
stöchiometrischer Zusammensetzung aufgeschmolzen, ein Flussmittel
wird zugegeben, und die Schmelze mit dem Flussmittel wird auf eine
Temperatur gebracht, bei der das Pulver auskristallisiert und die
Pulverkörner heranwachsen. Als Flussmittel können NaCl , Se , As ,

25

Arsenide oder Selenide eingesetzt werden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein gattungsgemäßes
Verfahren so weiterzuentwickeln, dass die Eigenschaften der
Pulverkörner im Hinblick auf einen Einsatz in einer Solarzelle
verbessert werden.

30

Es ist ferner Aufgabe der Erfindung, eine Monokornmembran-Solarzelle
zu schaffen, die einen möglichst hohen Wirkungsgrad aufweist.

35

Bezüglich des Verfahrens wird diese Aufgabe erfindungsgemäß durch ein
Verfahren zur Herstellung eines aus einer $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Verbindung
bestehenden Pulvers gelöst, das folgende Schritte beinhaltet:

BESTÄTIGUNGSKOPIE

- Legieren von Cu und In und/oder von Cu und Ga zu einer CuIn- und/oder CuGa-Legierung mit einem unterstöchiometrischen Anteil an Cu,
- 5 - herstellen eines aus der CuIn- und/oder CuGa-Legierung bestehenden Pulvers,
- zugeben von Se sowie entweder KI oder NaI zu dem Pulver,
- 10 - aufheizen des Gemischs, bis eine Schmelze entsteht, in der die Cu(In,Ga)Se₂-Verbindung rekristallisiert und es gleichzeitig zum Wachstum der herzustellenden Pulverkörner kommt,
- abkühlen der Schmelze, um das Wachstum der Körner zu unter-
15 brechen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ergibt sich die überraschende Wirkung, dass die mit diesem Verfahren hergestellten Körner erheblich verbesserte photovoltaische Eigenschaften aufweisen als die mit dem
20 bekannten Verfahren gemäß dem Stand der Technik produzierten.

Solarzellen, in denen das anhand des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugte Pulver eingesetzt wurde, erreichten einen erheblich gesteigerten Wirkungsgrad.

25

Dies könnte die folgenden Ursachen haben:

Bei dem bekannten Verfahren gemäß dem Stande der Technik könnte aufgrund des Einsatzes einer bezüglich der herzustellenden CuInSe₂-
30 Verbindung stöchiometrischen Menge an Cu das Problem auftreten, dass sich Cu-reiche Pulverkörner bilden. In diesen Körnern kann eine Phasensegregation in stöchiometrisches CuInSe₂ und eine metallische CuSe-Binärphase stattfinden, wobei sich diese Fremdphase bevorzugt an der Oberfläche der Körner ansammelt und die Eigenschaften einer
35 Solarzelle erheblich verschlechtert. So kann es etwa zu einem Kurzschluss im pn-Kontakt der Zelle kommen.

Ferner kommt es bei dem bekannten Verfahren wohl zu einer Ablagerung von während der Herstellung entstehenden CuSe-Phasen an den Körnern. Es ist bekannt, dass diese Phasen mit Hilfe einer KCN-Lösung ausgewaschen werden können; diese greift jedoch auch die Körner
5 selbst an.

Es wird vermutet, dass demgegenüber der Einsatz einer bezüglich der herzustellenden Verbindung unterstöchiometrischen Menge an Cu bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dazu führt, dass die Bildung von Cu-
10 reichen Körnern weitgehend unterdrückt wird und sich hauptsächlich Cu-arme Pulverkörner bilden, die zur Fertigung von hocheffizienten Solarzellen geeignet sind.

Ferner wird angenommen, dass die bei der Herstellung der Körner entstehenden binären CuSe-Phasen in den erfindungsgemäß eingesetzten
15 Flussmitteln KI und NaI verbleiben und sich nicht an den Körnern ablagern.

Dies scheint insbesondere dann der Fall zu sein, wenn die Schmelze
20 sehr schnell, also in Form eines Abschreckens ("Quenchens") abgekühlt wird.

Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, das Flussmittel mit Wasser auslösen zu können, welches die Körner selbst nicht angreift.
25

In einer bevorzugten Durchführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das KI oder NaI daher nach dem Abkühlen durch ein Auslösen mit Wasser aus der abgekühlten Schmelze entfernt.

30 Es ist weiterhin sehr vorteilhaft, dass ein Verhältnis der eingesetzten Molmenge an Cu zu der Summe der eingesetzten Molmenge an In und der eingesetzten Molmenge an Ga zwischen 0,8 und 1 liegt.

Es hat sich gezeigt, dass mit Pulverkörnern, die dieses Verhältnis
35 der Molmenge an Cu zu der Molmenge an In und Ga aufweisen, Solarzellen hergestellt werden können, die einen besonders hohen Wirkungsgrad erreichen.

Es ist zudem vorgesehen, dass ein Verhältnis der eingesetzten Molmenge an Ga zu der eingesetzten Molmenge an In zwischen 0 und 0,43 liegt. Ein Verhältnis von 0,43 entspricht dabei etwa einem Ga-Anteil von 30% bezogen auf die Molmenge an In und Ga.

5

Die Bandlückenenergie der Cu(In,Ga)Se_2 -Halbleiterverbindung variiert mit dem Verhältnis der eingesetzten Menge an In zu der eingesetzten Menge an Ga, und anhand der möglichen Werte dieses In/Ga-Verhältnisses kann die Bandlückenenergie des Halbleitermaterials dem
10 gewünschten Anwendungszweck gut angepasst werden.

Ferner wird im Rahmen der Erfindung eine vorteilhafte Solarzelle geschaffen.

15 Insbesondere handelt es sich dabei um eine Monokornmembran-Solarzelle, bestehend aus einem Rückkontakt, einer Monokornmembran, mindestens einer Halbleiterschicht und einem Frontkontakt, die sich dadurch auszeichnet, dass die Monokornmembran das erfindungsgemäß hergestellte Pulver enthält.

20

Einige bevorzugte Durchführungsformen des Verfahrens und bevorzugte Ausführungsformen der Solarzelle Pulvers werden nun im Folgenden detailliert dargestellt:

25 Zunächst werden Cu und In und/oder Cu und Ga legiert, wobei die eingesetzten Molmengen an Cu einerseits und In und Ga andererseits so bemessen werden, dass Cu-arme CuIn und CuGa-Legierungen entstehen. Es hat sich dabei als besonders vorteilhaft für die Herstellung von in Solarzellen eingesetzten Pulverkörnern ergeben, dass das $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ -
30 Verhältnis, also das Verhältnis der eingesetzten Molmenge an Cu zu der Summe der eingesetzten Molmenge an In und der eingesetzten Molmenge an Ga, zwischen 1 und 1:1,2 liegt.

Das Verhältnis der eingesetzten Molmenge an Ga zu der eingesetzten
35 Molmenge an In liegt vorzugsweise zwischen 0 und 0,43. Ein Verhältnis von 0,43 entspricht dabei etwa einem Ga-Anteil von 30% bezogen auf die Molmenge an In und Ga. Es werden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren also vorzugsweise solche Cu(In,Ga)Se_2 -Verbindungen

hergestellt, die in ihrem Molverhältnis zwischen Ga und In zwischen diesem Molverhältnis der Verbindungen CuInSe_2 und $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$ liegen.

5 Die Legierungen werden dann zu einem Pulver zermahlen, wobei sich herausgestellt hat, dass die Korngrößen der herzustellenden $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Pulverkörner von den Korngrößen des aus der CuIn- und/oder CuGa-Legierung hergestellten Pulvers abhängen. Es werden also gezielt Pulver mit einer bestimmten Größe der enthaltenen Körner
10 gemahlen.

Das aus den Legierungen CuIn und CuGa bestehende Pulver wird nun in eine Ampulle gefüllt, die aus einem Material besteht, das mit keinem der hineinzugebenden Stoffe reagiert. Es besteht somit beispielsweise
15 aus Quarzglas.

Zu dem Pulver wird Se in einer Menge hinzugegeben, die dem stöchiometrischen Anteil dieses Elementes an der herzustellenden $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ -Verbindung entspricht.
20

Ferner wird entweder KI oder NaI als Flussmittel hinzugegeben, wobei der Anteil des Flussmittels an der später entstehenden Schmelze typischerweise etwa 40 Vol.-% beträgt. Im Allgemeinen kann der Anteil des Flussmittels an der Schmelze jedoch zwischen 10 und 90 Vol.-%
25 liegen.

Die Ampulle wird nun evakuiert und mit dem angegebenen Inhalt auf eine Temperatur zwischen 650°C und 810°C erwärmt. Während des Erwärmens bildet sich $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$.
30

Ist eine Temperatur innerhalb des genannten Temperaturbereichs erreicht, kommt es zur Rekristallisation von $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ und gleichzeitig zu Kornwachstum.

35 Das Flussmittel ist bei dieser Temperatur geschmolzen, so dass der Raum zwischen den Körnern mit einer flüssigen Phase gefüllt ist, die als Transportmedium dient.

Die Schmelze wird während einer gewissen Haltezeit konstant auf der vorher eingestellten Temperatur gehalten. Je nach gewünschter Korngröße kann eine Haltezeit zwischen 5 Minuten und 100 Stunden erforderlich sein. Typischerweise beträgt sie etwa 30 Stunden.

5

Das Kornwachstum wird durch ein Abkühlen der Schmelze unterbrochen. Es ist dabei sehr vorteilhaft, die Schmelze sehr schnell, beispielsweise innerhalb weniger Sekunden, abzuschrecken.

10 Dieses so genannte "Quenchen" scheint notwendig zu sein, damit evtl. entstandene binäre CuSe-Phasen im Flussmittel verbleiben.

Bei einem langsamen Abkühlen besteht vermutlich die Gefahr, dass sich die CuSe-Phasen auf den Cu(In,Ga)Se₂-Kristallen ablagern und die

15 Eigenschaften des hergestellten Pulvers im Hinblick auf einen Einsatz in Solarzellen erheblich beeinträchtigen.

In einem letzten Schritt des Verfahrens wird das Flussmittel durch ein Auslösen mit Wasser entfernt. Die einkristallinen Pulverkörner

20 können der Ampulle dann entnommen werden.

Der geeignete zeitliche Temperaturverlauf beim Erwärmen und Abkühlen sowie die Haltezeit und die während der Haltezeit einzuhaltende Temperatur werden in Vorversuchen ermittelt.

25

Mit Hilfe des dargestellten Verfahrens lassen sich Pulver mit einem mittleren Durchmesser der einzelnen Körner von 0,1 µm bis 0,1 mm herstellen. Die Korngrößenverteilung innerhalb des Pulvers entspricht dabei einer Gauß-Verteilung der Form $D=A \cdot t^{1/n} \cdot \exp(-E/kT)$,
30 wobei D der Korndurchmesser, t die Haltezeit und T die Temperatur der Schmelze ist; k bezeichnet wie üblich die Boltzmann-Konstante. Die Parameter A, n und E hängen von den eingesetzten Ausgangsstoffen, dem Flussmittel und den speziellen und hier nicht näher beschriebenen Wachstumsprozessen ab. Wird KI als Flussmittel eingesetzt, so ist
35 etwa $E = 0,25$ eV. Der Wert für n liegt in diesem Falle zwischen 3 und 4.

Die mittlere Korngröße und die genaue Gestalt der Korngrößenverteilung hängen von der Haltezeit, der Temperatur der Schmelze und der Korngröße des eingesetzten aus den CuIn- und CuGa-Legierungen bestehenden Pulvers ab. Darüber hinaus werden mittlere Korngröße und
5 Korngrößenverteilung von der Wahl des Flussmittels beeinflusst.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbaren Körner sind p-leitend und weisen eine sehr gute elektrische Leitfähigkeit auf. Die elektrischen Widerstände der hergestellten Cu(In,Ga)Se₂-Pulverkörner
10 lagen je nach Wahl des Cu/Ga-Verhältnisses, des Cu/(In+Ga)-Verhältnisses und der Temperatur der Schmelze in einem Bereich von 100 Ω bis 10 kΩ. Dies entspricht einem spezifischen Widerstand von 10 kΩcm bis 2 MΩcm.

15 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens konnten einkristalline Pulver produziert werden, deren Körner eine sehr gleichmäßige Zusammensetzung aufwiesen.

Die Pulver eignen sich besonders zur Herstellung von
20 Monokornmembranen, die in Solarzellen Verwendung finden, wobei mit den anhand des erfindungsgemäßen Verfahrens hergestellten Pulvern Solarzellen mit einem sehr hohen Wirkungsgrad produziert werden konnten.

25 Vor allem im Hinblick auf mögliche Einsatzzwecke des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Pulvers wird zudem darauf hingewiesen, dass es prinzipiell auch möglich ist, S zusätzlich zum Se zu dem aus den CuIn und/oder CuGa bestehenden Pulver hinzuzugeben und mit dem Flussmittel aufzuschmelzen. Ebenso kann Se vollständig
30 durch S ersetzt werden.

Das Verfahren ermöglicht damit die Herstellung einer großen Bandbreite von CuIn_{1-x}Ga_xS_ySe_z-Verbindungen. Diese Halbleiterverbindungen decken einen Bereich von Bandlückenenergien
35 zwischen 1,04 eV und 2,5 eV ab.

Es hat sich gezeigt, dass die mit dem dargestellten Verfahren hergestellten Pulver sehr vorteilhaft in Solarzellen eingesetzt

werden können. Die Solarzellen in denen diese Pulver verwendet wurden zeigten einen überdurchschnittlich hohen Wirkungsgrad.

Bei den Solarzellen in denen erfindungsgemäß hergestellte Pulver eingesetzt werden handelt es sich dabei vorzugsweise um Solarzellen in die eine mit dem Pulver hergestellte Monokornmembran eingebracht wird.

Zur Herstellung der Monokornmembran werden die Pulverkörner dabei vorzugsweise in eine Polymermembran, beispielsweise eine Polyurethan-Matrix, eingebettet.

Eine Monokornmembran- Solarzelle besteht üblicherweise aus 4 Schichten.

Als Rückkontakt dient eine metallische Schicht, die typischerweise auf ein Glassubstrat aufgebracht wird. In einer bevorzugten Ausführungsform kann es sich dabei auch um einen elektrisch leitfähigen Klebstoff handeln.

Auf diesen Rückkontakt wird die, die Cu(In,Ga)Se_2 -Kristalle enthaltende, Membran als Absorberschicht aufgebracht, die üblicherweise mit einer dünnen, n-leitenden CdS- Halbleiterschicht bedeckt wird.

Auf diese CdS-Schicht ist dann der Frontkontakt aufgebracht, der üblicherweise aus einem transparenten, elektrisch leitenden Oxid, beispielsweise einer ZnO:Al -Legierung, besteht.

Es kann ebenfalls sehr bevorzugt sein, zwischen die CdS-Schicht und den Frontkontakt eine weitere aus intrinsischem ZnO bestehende Halbleiterschicht einzubringen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung eines aus einer Cu(In,Ga)Se_2 -
5 Verbindung bestehenden Pulvers,
dadurch gekennzeichnet,
dass es folgende Schritte beinhaltet:
- Legieren von Cu und In und/oder von Cu und Ga zu einer
10 CuIn- und/oder CuGa-Legierung mit einem unterstöchiometrischen
Anteil an Cu,
 - herstellen eines aus der CuIn- und/oder CuGa-Legierung
bestehenden Pulvers,
15
 - zugeben von Se sowie entweder KI oder NaI zu dem
Pulver,
 - aufheizen des Gemischs, bis eine Schmelze entsteht,
20 in der Cu(In,Ga)Se_2 -Verbindung rekristallisiert und es
gleichzeitig zum Wachstum der herzustellenden Pulverkörner
kommt,
 - abkühlen der Schmelze, um das Wachstum der Körner zu
25 unterbrechen.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass das KI oder NaI nach dem Abkühlen durch ein Auslösen mit
30 Wasser entfernt wird.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2,
35 dadurch gekennzeichnet,
dass ein Verhältnis der eingesetzten Molmenge an Cu zu der Summe
der eingesetzten Molmenge an In und der eingesetzten Molmenge an
Ga zwischen 0,8 und 1 liegt.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorangegangenen Ansprüche,

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

5 dass ein Verhältnis der eingesetzten Molmenge an Ga zu der eingesetzten Molmenge an In zwischen 0 und 0.43 liegt.

5. Monokornmembran-Solarzelle, beinhaltend einen Rückkontakt, eine Monokornmembran, mindestens eine Halbleiterschicht und einen Frontkontakt,

10

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t,

dass die Monokornmembran ein mit einem Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4 hergestelltes Pulver enthält.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C30B9/00 C30B9/12 C30B29/46 C30B29/60 H01L31/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C30B H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 488 770 B1 (MEISSNER DIETER ET AL) 3 December 2002 (2002-12-03) claims	1-5
A	----- ALTOSAAR M ET AL: "Monograin layer solar cells" PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, vol. 431-432, 1 May 2003 (2003-05-01), pages 466-469, XP004428688 ISSN: 0040-6090 the whole document	1-5
A	----- EP 0 828 299 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 11 March 1998 (1998-03-11) page 2, line 1 - page 3, line 5; examples	3, 4



Further documents are listed in the continuation of box C



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance, the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2005

Date of mailing of the international search report

24/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Brisson, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013568

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6488770	B1	03-12-2002	DE 19828310 A1	30-12-1999
			AT 222613 T	15-09-2002
			WO 9967449 A1	29-12-1999
			DE 59902420 D1	26-09-2002
			DK 1097262 T3	23-12-2002
			EP 1097262 A1	09-05-2001
			ES 2182559 T3	01-03-2003
			JP 2002519273 T	02-07-2002

EP 0828299	A	11-03-1998	JP 10079525 A	24-03-1998
			EP 0828299 A2	11-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013568

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C30B9/00 C30B9/12 C30B29/46 C30B29/60 H01L31/032

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C30B H01L

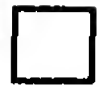
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data, INSPEC, COMPENDEX

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 6 488 770 B1 (MEISSNER DIETER ET AL) 3. Dezember 2002 (2002-12-03) Ansprüche	1-5
A	----- ALTOSAAR M ET AL: "Monograin layer solar cells" PREPARATION AND CHARACTERIZATION, ELSEVIER SEQUOIA, NL, Bd. 431-432, 1. Mai 2003 (2003-05-01), Seiten 466-469, XP004428688 ISSN: 0040-6090 das ganze Dokument	1-5
A	----- EP 0 828 299 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 11. März 1998 (1998-03-11) Seite 2, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 5; Beispiele	3,4



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Juni 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

24/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Brisson, O

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/013568

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 6488770	B1	03-12-2002	DE	19828310 A1	30-12-1999
			AT	222613 T	15-09-2002
			WO	9967449 A1	29-12-1999
			DE	59902420 D1	26-09-2002
			DK	1097262 T3	23-12-2002
			EP	1097262 A1	09-05-2001
			ES	2182559 T3	01-03-2003
			JP	2002519273 T	02-07-2002

EP 0828299	A	11-03-1998	JP	10079525 A	24-03-1998
			EP	0828299 A2	11-03-1998
